

사과박의 페틴 추출을 위한 압출 공정 모형화

조용진 · 김종태 · 김철진 · 황재관*

한국식품개발연구원, *연세대학교 생물산업소재연구센터

Modeling of Extrusion for Pectin Extraction from Apple Pomace

Yong-Jin Cho, Chong-Tai Kim, Chul-Jin Kim and Jae-Kwan Hwang*

Korea Food Research Institute

*Bioproducts Research Center, Yonsei University

Abstract

This study was performed to search a physical method having high yield and quality and minimum environmental pollution for extraction of pectin from apple pomace. Based on the physical solubilization of plant cell wall under the condition of high temperature, pressure and shearing stress, apple pomace was treated by a co-rotating intermeshing type twin-screw extruder with the diameter-to-length ratio of 1/20. The specific mechanical energy of extruder was introduced as system parameter for extrusion process modeling and the shaft speed, feed rate and moisture content as process variables. The yield, average molecular weight and galacturonic acid content of water-soluble polysaccharides obtained by extrusion were, respectively, modeled with the linear functions of the system parameter which was of the form as a linear function of process variables. The specific mechanical energy increased with increase of shaft speed and with decrease of feed rate and moisture content. Out of process variables, moisture content had the greatest effect on specific mechanical energy. The yield increased with increase of specific mechanical energy while the average molecular weight and galacturonic acid content increased with its decrease. In aspects of yield and quality of pectin, the results from this study showed the possibility to replace a traditional acidic method with the extrusion treatment of this study.

Key words: pectin, extrusion, modeling, apple pomace

서 론

식물 세포벽의 수용화를 통하여 다당류를 생산하는 기술은 전통적으로 화학적 방법에 의존하고 있으나 심각한 환경오염문제로 인하여 환경친화적 방법의 개발에 관한 관심이 커지고 있다. 환경친화적 수용화 기술 중 압출⁽¹⁾, 고온고압⁽²⁾, 초음파⁽³⁾, 마이크로파⁽⁴⁾ 등과 같은 물리적 방법을 이용한 시도는 환경오염을 크게 줄일 수 있는 방법으로서의 가능성이 높이 평가되고 있다.

압출을 이용한 식물 세포벽의 수용화에 관한 연구는 주로 물성의 개선을 위한 것이었다. 곡류의 기울을 압출처리하면 조직의 결합력을 이완시켜서 수용성 성분의 증가와 구조적 변화에 의해 관능성과 물성이 개선되는 효과가 있는 것으로 보고되고 있다^(5,6). 이와 같은

처리의 목적은 기울의 세포벽 물질 중 특정 성분을 추출하는 것이 아니라 시료 전체의 물성을 개선하는 것 이었다.

또한, 과채류의 세포벽을 수용화하기 위해 압출처리가 이용된 바 있다⁽⁷⁾. 과채류의 경우에는 곡류의 경우와는 달리 압출처리를 이용하여 재료의 물성 개선뿐만 아니라 특정 성분을 추출하기 위하여 사용되었다. Ralet 등⁽⁸⁾은 여러 가지 압출조건하에서 사탕무박의 수용성 및 물리화학적 특성의 변화에 관하여 보고한 바, 초기 용해도가 16.6%인 사탕무박은 압출처리 후 24.4 ~ 47.5%의 용해도를 보였다고 하였다. 이때, 압출에 의한 페틴추출시 기존의 산처리에 비해 수율은 향상되었으나 페틴의 분자량은 작게 나타났다고 하였다.

한편, 국내 사과주스 가공공장에서는 연간 약 200M/T의 사과가 주스용으로 가공되어 사과 무게의 약 30%가 부산물인 사과박으로 배출되고 있다⁽⁹⁾. 이와 같은 부산물을 효과적으로 재활용하기 위해서 사과박을 유

Corresponding author: Yong-Jin Cho, Korea Food Research Institute, San 46-1, Baekhyun-dong, Bundang-ku, Songnam-si, Kyonggi-do 463-420, Korea

용한 식품소재의 원료로서 이용하는 방법이 관심을 받고 있다.

따라서, 본 연구에서는 사과박으로부터 유용한 식품소재인 펩틴을 추출하는 방안으로서 환경친화적인 물리적 추출법에 의해 펩틴을 추출하는 압출 추출법을 개발하고자 하였으며, 연구의 구체적인 목적은 다음과 같다. 첫째, 여러 가지 압출조건하에서의 수율을 분석하여 압출기의 공정변수에 따른 수율 모형을 개발하고자 하였다. 둘째, 공정변수에 따른 펩틴의 품질 모형으로서 분자량 모형과 순도 모형을 개발하고자 하였다.

재료 및 방법

사과박

전조 사과박은 국내 사과주스 생산공장(경북 군위군 경북농금조합)에서 수집한 것으로 해머 밀로 분쇄하여 80mesh를 통과한 시료를 실험에 사용하였다. 시료의 수분함량은 11.4%, 우른산 함량은 27.4%였다.

압출처리

본 연구에서 사용한 압출기는 동방향완전맞물림형 이축압출기(Biex-BNDL 44, Bühler Brothers Co., Swiss)로서 L/D비(길이대직경비)를 20:1로 개량하였다. 사과박 분말은 분말용의 용적식 투입장치(K-tron L-10)로 계량하면서 투입하였고, 가수량은 파워 벨브(power valve)와 유량계를 이용하여 조절하였다.

본 연구의 압출처리는 축회전수(X_1), 원료 공급률 (X_2) 및 원료의 수분함량(X_3)의 3개의 각 공정변수에 대해서 3수준(X_1 : 250, 300, 350 rpm; X_2 : 30, 35, 40 kg/hr; X_3 : 20, 25, 30%)에서 완전임의 배치법에 의해 2반복으로 이루어졌다. 한편, 본 연구에서 선정한 3개의 공정변수에 의한 영향이 총괄적으로 나타나도록 비기계에너지(specific mechanical energy, E_s)를 시스템 매개 변수로 선정하였다.

수용성 다당류의 수율

압출처리된 사과박 10 g을 중류수 200 mL에 넣고 상온에서 1시간 동안 교반한 후, $6,500 \times g$ 에서 10분간 원심분리하였다. 다음, 상등액을 여과한 후, 여과액에 800 mL의 isopropanol을 넣고 8시간 동안 방치하였다. 이를 여과한 후, isopropanol과 acetone으로 씻고 상온에서 전조하였다. 전조된 시료를 중류수에 녹여 1% 용액을 만든 후, $6,500 \times g$ 에서 10분간 원심분리하여 불용성 성분을 제거한 후 동결전조하였다. 수용성 다당

류의 수율은 이와 같이 분리된 시료를 압출처리 전의 초기 시료에 대한 %로 나타내었다.

펩틴의 순도

펩틴의 순도는 추출된 펩틴의 galacturonic acid를 m-hydroxydiphenyl법으로 측정한 후, 측정된 galacturonic acid 양을 시료 양에 대한 백분율로 나타내었다⁽¹⁰⁾.

펩틴의 분자량

펩틴의 평균 분자량은 고유점도로부터 산출하였다. 펩틴의 고유점도는 10 mL의 용액을 Cannon-Fenske 모세점도관(size 50)에 넣고 통과하는 시간을 측정하여 고유점도로 환산하는 방법인 Cannon-Fenske capillary viscometer를 이용하여 측정하였다. 여기서 측정된 펩틴의 고유점도를 다음의 Mark-Houwink 식⁽¹¹⁾에 대입하여 펩틴의 평균 분자량을 산출하였다.

$$M = (4630 \times [\eta])^{1.2658} \quad (1)$$

여기서 M은 펩틴의 평균 분자량, $[\eta]$ 는 펩틴의 고유점도(mL/g)이다.

결과 및 고찰

공정변수에 따른 비기계에너지

Table 1은 3개의 공정변수에 따른 압출기의 비기계에너지지를 나타낸 것이다. 표에서 보는 바와 같이 주어진 작동조건하에서 축회전수가 증가할수록, 그리고 원료의

Table 1. Specific mechanical energy with respect to process variable

Shaft speed, Feed rate, Moisture content, X_1 (rpm)	X_2 (kg/hr)	X_3 , (%)	Specific mech-anical energy, E_s (kWh/ton)
250	40	25	123
250	35	30	102
300	30	30	118
250	40	20	173
300	40	30	107
350	30	25	167
250	30	25	163
350	35	30	126
300	35	25	122
300	35	25	122
350	40	25	151
300	30	30	113
350	35	20	176
300	40	20	173

수분함량이 감소할수록 비기계에너지는 증가하는 것을 알 수 있다. 축회전수가 증가하는 경우 회전 토오크가 더 소요되므로 비기계에너지는 증가하게 되며, 원료의 낮은 수분함량에서는 전단력이 증가하여 원료의 유동성이 감소하기 때문에 비기계에너지는 증가하는 것으로 나타났다. 한편, 원료의 공급률이 증가할 경우 비기계에너지는 감소하는 것으로 나타났다. 이것은 기계에너지를 원료의 단위 중량당으로 환산하여 비기계에너지를 표시했기 때문으로 원료의 공급률이 증가하면 기계에너지의 총량도 증가하지만 원료의 공급률 증분에 대비한 기계에너지의 증분이 상대적으로 작다는 것을 의미한다.

시스템(압출기) 매개변수로 선정된 압출기의 비기계에너지를 공정변수의 함수로 표시하면 공정해석을 보다 용이하게 할 수 있으므로 선형회귀분석을 실시한 바, 다음의 (2)식과 같은 회귀식을 얻을 수 있었다. 회귀식의 분산분석에서 (2)식의 회귀모형은 1% 수준에서 고도로 유의한 것으로 나타났다.

$$E_s = 327.7 + 0.1276X_1 - 1.586X_2 - 6.675X_3 \quad (2)$$

$(R^2 = 0.817)$

여기서 E_s 는 비기계에너지(kWh/ton), X_1 은 축회전수(rpm), X_2 는 원료의 공급률(kg/hr), X_3 은 원료의 수분함

량(%)이다. (2)식으로부터, 주어진 압출조건하에서는 원료의 수분함량이 비기계에너지에 미치는 영향이 가장 크고, 원료의 공급률 그리고 축회전수의 순으로 영향이 크게 미치는 것을 알 수 있다.

페틴의 수율 모형

본 연구에서 비기계에너지에 따른 수용성 다당류의 수율을 분석한 바에 의하면, 비기계에너지가 증가할수록 수율은 향상되는 것으로 나타났다. 이러한 경향은 기존의 산처리 추출법에 비교하였을 때 반응조건이 가혹할수록 수율이 향상되는 것과 같은 결과를 의미하는 것이다. 즉, 비기계에너지가 보다 많이 투입된다는 것은 사과박의 세포벽 분해를 위해 가해지는 에너지가 그 만큼 많아진다는 것을 의미하는 것이다. 이와 같은 경향을 선형회귀분석을 이용하여 다음의 (3)식과 같은 회귀식으로 모형화할 수 있었다.

$$\%Y = f_1(E_s) = 1.80 + 0.0958E_s \quad (3)$$

$(R^2 = 0.921)$

여기서 $\%Y$ 는 수용성 다당류의 수율(%), E_s 는 압출기의 비기계에너지(kWh/ton)이다.

Fig. 1은 (2)식과 (3)식에 의해 공정변수에 따른 수용

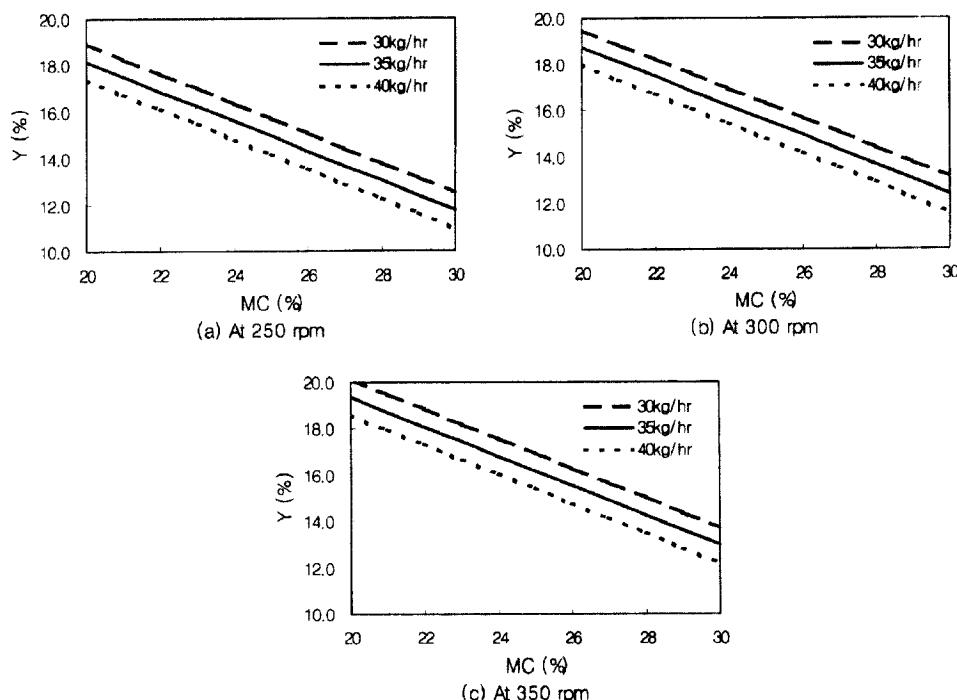


Fig. 1. Yield of water-soluble polysaccharides extracted from apple pomace by extrusion.

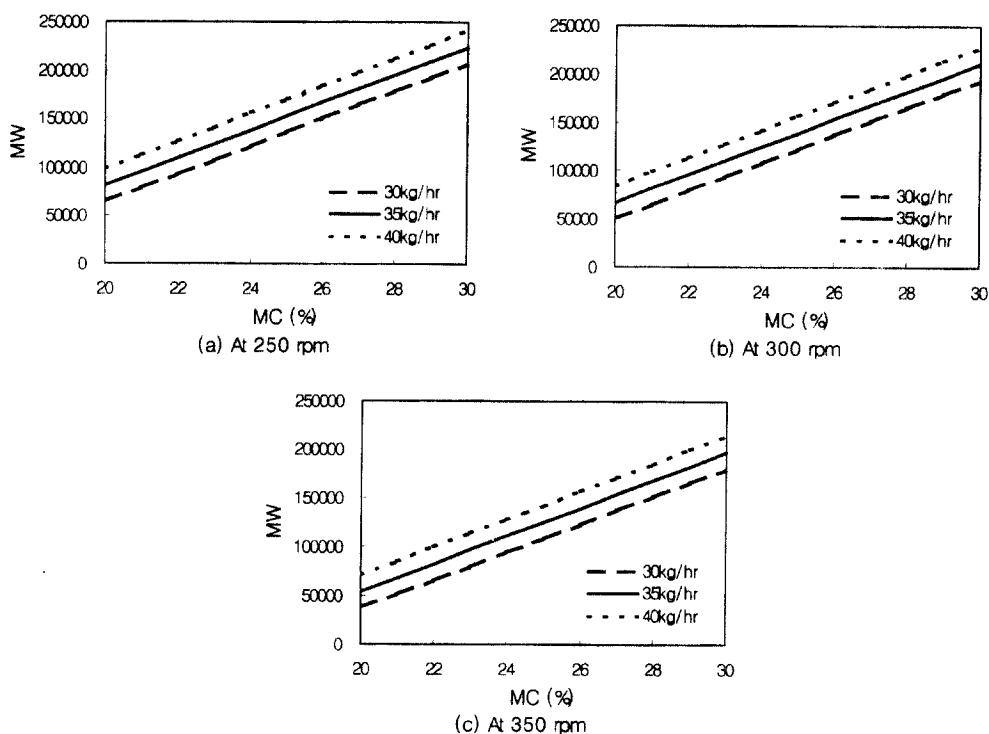


Fig. 2. Average molecular weight of water-soluble polysaccharides extracted from apple pomace by extrusion.

성 다당류의 수율을 나타낸 것이다. 축회전수가 증가하고, 원료 공급률이 감소하고, 원료의 수분함량이 감소함에 따라 비기계에너지는 증가하면서 수용성 다당류의 수율은 증가함을 알 수 있다. 본 연구의 압출조건하에서 최고 수율은 축회전수 350 rpm, 원료 공급률 30 kg/hr, 원료 수분함량 20%의 조건에서 20.1%로 나타났고, 최저 수율은 축회전수 250 rpm, 원료 공급률 40 kg/hr, 원료 수분함량 30%의 조건에서 11.0%로 나타났다. 이러한 결과로부터, 기존의 산처리법에 의한 수율이 14.4%⁽⁹⁾인 것에 비하면 압출처리시 적절한 압출조건이 주어질 때 크게 향상된 수율을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

펙틴의 품질 모형

펙틴의 품질과 비기계에너지의 관계를 분석한 결과, 압출기의 비기계에너자가 증가할수록 펙틴의 분자량과 순도는 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 경향을 선형회귀분석을 이용하여 다음과 같은 (4)식 및 (5)식의 회귀식으로 모형화할 수 있었다.

$$M = f_2(E_s) = 446,200 - 2,140E_s$$

$$(R^2 = 0.893) \quad (4)$$

$$\%GA = f_3(E_s) = 65.1 - 0.0637E_s \quad (R^2 = 0.865) \quad (5)$$

여기서 M은 펙틴의 평균 분자량, %GA는 galacturonic acid 함량(%), E_s는 압출기의 비기계에너지 (kWh/ton)이다.

Fig. 2와 3은 각각 공정변수에 따른 펙틴의 평균 분자량과 galacturonic acid 함량을 나타낸 것이다. 축회전수가 증가하고, 원료 공급률이 감소하고, 원료의 수분함량이 감소함에 따라 비기계에너지는 증가하면서 펙틴의 분자량과 순도는 감소함을 알 수 있다. 본 연구의 압출조건하에서 펙틴의 최대 분자량은 축회전수 250 rpm, 원료 공급률 40 kg/hr, 원료 수분함량 30%의 조건에서 240,000으로 나타났고, 또한 동일 조건에서 최고의 galacturonic acid의 함량이 나타나 59.0%였다. 한편, 기존의 산처리법에 의한 분자량과 galacturonic acid 함량은 각각 181,000과 50.4%로 보고된 결과⁽⁹⁾에 비하면 압출조건의 조절에 의해 산처리법의 경우보다 양질의 펙틴을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

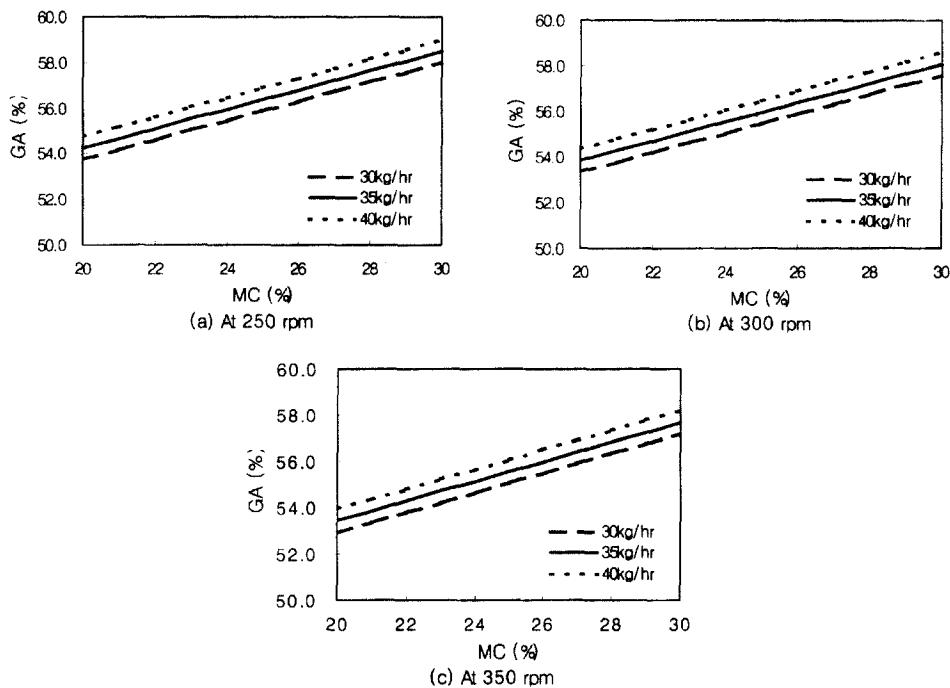


Fig. 3. Galacturonic acid content of water-soluble polysaccharides extracted from apple pomace by extrusion.

요 약

식물의 세포벽 모형에 근거하여 고온고압의 조건에서 기계적인 전단응력을 식물 세포벽에 가할 경우 수용성 다당류를 효과적으로 분리할 수 있다는 가설에 근거하여 사과박으로부터 페틴을 추출하기 위해 압출 처리법을 도입하였다. L/D비가 20:1인 동방향완전맞물림형 이축압출기를 이용하여 압출기의 축회전수, 원료의 공급률 및 원료의 수분함량을 공정변수로 하고 압출기의 비기계에너지를 시스템의 매개변수로 하여 압출처리에 의한 수용성 다당류의 수율, 평균 분자량 및 galacturonic acid 함량을 분석한 후, 각각의 모형을 개발하였다. 페틴의 수율과 품질을 동시에 비교해 볼 때, 비기계에너지를 증가시키면 페틴의 수율이 향상되는 것으로 나타났으나, 수율을 향상시키는 압출조건은 품질의 저하를 초래하는 것으로 나타났다. 비기계에너지가 191 kWh/ton인 고강도의 추출조건에서 수율은 20.1%로 나타나 기존의 산처리법에 의한 14.4% 수율 보다 월등히 향상된 수율을 얻을 수 있었다. 한편, 비기계에너지가 96 kWh/ton인 저강도의 추출조건에서는 분자량이 240,000인 페틴을 얻을 수 있어 산처리시 분자량 181,000의 페틴보다 훨씬 양질의 페틴을 얻을 수 있었다. 따라서, 목표로 하는 품질의 페틴을 생산할 수

있으면서 최고의 수율을 얻을 수 있는 압출조건을 설정해야 하며, 이를 위해서 본 연구에서 제시한 페틴의 수율 및 품질 모형을 이용할 수 있다.

문 헌

- Ralet, M.C. and Thibault, J.F. Extraction and characterization of very highly methylated pectins from lemon cell walls. *Carbohydr. Res.* 260: 283-296 (1994)
- Guillon, F., Barry, J.L. and Thibault, J.F. Effect of autoclaving sugar-beet fibre on its physicochemical properties and its *in-vitro* degradation by human fecal bacteria. *J. Soc. Food Agric.* 60: 69-79 (1992)
- Panchev, I., Kirchev, N. and Kratchavnov, C. Improving pectin technology (II) extraction using ultrasonic treatment. *Inter. J. Food Sci. Technol.* 23: 337-341 (1988)
- Kratchavnov, C., Panchev, I., Pavlova, E. and Shtereva, L. Extraction of pectin from fruit materials pretreated in an electromagnetic field of super-high frequency. *Carbohydr. Polym.* 25: 141-144 (1994)
- Hwang, J.K., Kim, C.T., Hong, S.I. and Kim, C.J. Solubilization of plant cell walls by extrusion. *J. Korean Soc. Food Nutr.* 23: 358-370 (1994)
- Fulger, C.V. and Bradbury, A.G. Modification of bran by extrusion. U.S. Patent 4,500,558 (1985)
- Thibault, J.F., Valle, G.D. and Ralet, M.C. Process for treatment of products rich in plant cell walls, especially

- rich in pectins, these pectins, the extraction residues, their utilization, and products containing them. French Patent Application, FR 2,638,331 A1 (1990)
8. Ralet, M.C., Thibault, J.F. and Valle, G.D. Solubilization of sugar-beet pulp cell wall polysaccharides by extrusion-cooking. Lebensm. Wiss. Technol. 24: 107 (1991)
9. Cho, Y.J., Hwang, J.K., Kim, C.J., Kim, C.T., Choi, J.S. and Lee, S.C. Production of Functional Polysaccharides by Selective Solubilization of Plant Cell Wall. Research Report GA0044-0982, Ministry of Agriculture, Korea (1998)
10. Bluemenkrantz, N. and Asboe-Hansemn, G. New method for quantitative determination of uronic acid. Anal. Biochem. 5: 484-489 (1973)
11. Launay, B., Doublier, J.L. and Cuvelier, G. Flow properties of aqueous solutions and dispersions of polysaccharides, pp.1-78. In: Functional Properties of Food Macromolecules. Mitchell, J.R. and Ledward, D.A. (eds.). Elsevier Applied Science Publishers, New York, (1986)

(1999년 3월 20일 접수)